

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-8044

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/56 11/00	C P C		C 0 9 K 11/56 11/00	C P C A F E
C 2 3 C 14/24 H 0 5 B 33/10			C 2 3 C 14/24 H 0 5 B 33/10	
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-185289

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月27日

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 高橋 憲之

埼玉県浦和市根岸2-10-3

(72) 発明者 八島 勇

埼玉県上尾市原市1380-1 B507

(72) 発明者 梶野 仁

埼玉県上尾市原市1419-1 57号室

(72) 発明者 樋口 誠

岐阜県吉城郡神岡町夕陽ヶ丘3-1

(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

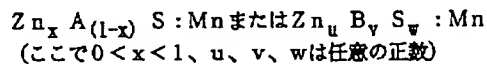
(54) 【発明の名称】 ZnS:Mn系蒸着用材料

(57) 【要約】

【課題】 電極エッチングの際にダメージを与える蒸着異常粒子の発生が起こらないZnS:Mn系蒸着用材料を提供する。

【解決手段】 材料の加熱蒸発を利用した蒸着の際、蒸着源の表面温度において、MnSよりも標準生成自由エネルギーの低い化合物を生成する元素をA、MnSよりも標準生成自由エネルギーの低い化合物または該化合物を生成する化合物をBとした場合、

【化1】

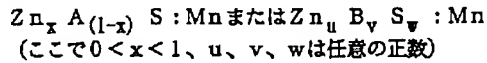


の組成式からなる化合物であることを特徴とするZnS:Mn系蒸着用材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 材料の加熱蒸発を利用した蒸着の際、蒸着源の表面温度において、 $MnS$ よりも標準生成自由エネルギーの低い化合物を生成する元素をA、 $MnS$ よりも標準生成自由エネルギーの低い化合物または該化合物を生成する化合物をBとした場合、

## 【化1】



の組成式からなる化合物であることを特徴とする  $ZnS : Mn$  系蒸着用材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は交流電界の印加によって発光する薄膜エレクトロルミネセント(EL)ディスプレイに関するものであり、特にその発光層として蒸着される  $ZnS : Mn$  系蒸着用材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般的な薄膜ELディスプレイの断面図を図1に示す。ガラス等からなる透明基板1上に  $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO_2$ 、 $Sb_2O_3$  等の単層もしくは複合層からなる透明導電膜2を形成し、発光層4を  $SiN$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiAlON$ 、 $Y_2O_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $SiO_2$  等の誘電体の単層もしくは複合層からなる絶縁層3、5で挟み込み、その上部に上部電極6として  $Al$ 、 $Mg$  等の金属もしくは合金からなる背面電極を配した構造である。

【0003】従来より薄膜ELディスプレイの発光層としてマンガンをドーパした硫化亜鉛( $ZnS : Mn$ )が用いられている。この  $ZnS : Mn$  発光層は成型体、焼結体ベレットもしくは粉末状の  $ZnS : Mn$  を電子ビーム等の加熱によって蒸着することにより成膜される。

【0004】この際、蒸着粒子は原子レベル、分子レベルにまで分解されることが理想である。しかしながら、実際には蒸着源は原子レベル、分子レベルで蒸発するだけでなく、幾つかの原子もしくは分子が集合したクラスターの状態で蒸着される。

【0005】 $ZnS : Mn$  の蒸着の場合、蒸着中に原子レベル、分子レベルになった  $ZnS : Mn$  の通常サイズの蒸着粒子11、12の他にサイズの大きな蒸着粒子9、10(以下、蒸着異常粒子と表記する)が発生し、これがはじけ飛んでガラス等の基板に付着する現象が起こる(図2参照)。

【0006】また、ELディスプレイでは画素を形成するために電極を平行かつ等間隔に形成する必要がある(図2参照)。この加工は通常、酸性の水溶液等をエッチャントとして用いた湿式エッチングによって行われている。このマトリックス電極の幅は200 $\mu m$ 程度に加工される必要があるため、蒸着異常粒子の大きさがおよそ30 $\mu m$ を超えると、この蒸着異常粒子が電極のエッ

チングの際に断線13等の不良の原因となる。このためエッチング工程の前に水洗によって蒸着異常粒子を物理的に剥き取る工程が必要とされ、この工程が製造工程を複雑にするため問題となっていた。

【0007】近年、ELディスプレイのカラー化のために発色の異なる発光層を積層することが必要とされている。 $ZnS : Mn$  層に積層される発光層には、例えば  $SrS : Ce$ 、 $CaS : Ce$  等がある。しかし、これらの蛍光体は大気中での化学的安定性が低く水分や酸素と反応し劣化するため、これらの発光層を積層させた場合には、水洗によって蒸着異常粒子を剥き取ることが不可能となり、ELディスプレイのカラー化の障害となっていた。

【0008】例えば特開昭63-995号公報に、 $ZnS$  と  $MgS$ 、 $CaS$ 、 $SrS$ 、 $BaS$  のうち少なくとも一つを加え、希土類または遷移金属を添加した薄膜発光層が開示されている。これはELディスプレイの発光層の組成に関するものであり、本発明の蒸着原料とは基本的に異なる。また、その目的は発光層の耐久性の向上であるため、蒸着異常の低減を目的とした本発明とはこの点においても区別される。

【0009】他方、特開平8-31571号公報においては、ELディスプレイ発光層の成膜組成にかかわるものであり、本発明における蒸着原料とは基本的に異なる。しかも、同公報における実施例において、蒸発源としては、 $ZnS : Mn$  粉末と  $MgS$  粉末との単なる物理的混合による成型体であり、蒸着時の温度で  $ZnS : Mn$  と  $MgS$  との蒸気圧が異なるために蒸着中にベレットの組成が時間と共に変化し安定な組成で蒸着できないという問題点が生じる。

【0010】しかも、蒸着ベレットにおいては、ハンドリングが良く、経時変化の少ない化学的、物理的に安定な性能が要求されるが、 $ZnS : Mn$  粉末と  $MgS$  粉末との単なる物理的混合による成型体においては  $MgS$  の潮解性が激しく、化学的に不安定で、蒸着ベレットとして安定な状態を維持できないという問題点があった。さらに  $MgS$  は酸素を吸収することにより  $MgSO_4$  を生成し、実際の蒸着において酸素を放出して、純度の高い膜を生成させることができないという問題を生じている。

【0011】また、この場合の  $Mg$  の添加は赤色、緑色の発光輝度および色純度を向上させることが目的であり、この点からも蒸着異常の低減を目的とした本発明とは明確に区別される。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電極エッチングの際にダメージを与える蒸着異常粒子の発生が起こらない  $ZnS : Mn$  系蒸着用材料を提供することにある。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、以下の事実および現象を見出したことによって本発明を完成させるに至った。すなわち、従前よりMn化合物を添加していないZnS蒸着の際には蒸着異常粒子が発生せずに蒸着が行われていることが知られていた。

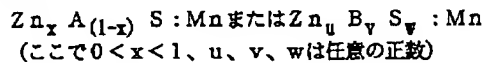
【0014】蒸着される前のペレット中のMnは硫化物として存在していないが、蒸着後のZnS:Mn蒸着ペレットの分析により、蒸着中の熱によって蒸着ペレットの表面には硫化マンガン(MnS)が生成(以下、晶出と記述する)していることが判明した。

【0015】本発明者等は蒸着中に起こる硫化マンガンのZnS:Mn蒸着ペレット表面への晶出が蒸着異常粒子の発生と関連があることを見出し、蒸着中のMnSのZnS:Mn蒸着ペレット表面への析出量を制御することで蒸着異常を低減できることを知見し、本発明を完成させるに至った。

【0016】すなわち、本発明は、材料の加熱蒸発を利用した蒸着の際、蒸着源の表面温度において、MnSよりも標準生成自由エネルギーの低い化合物を生成する元素をA、MnSよりも標準生成自由エネルギーの低い化合物または該化合物を生成する化合物をBとした場合、

【0017】

【化2】



の組成式からなる化合物であることを特徴とするZnS:Mn系蒸着用材料にある。

【0018】ここにおいて、MnSよりも標準生成自由エネルギーの低い化合物を生成する元素Aとしては、マグネシウム、カルシウム、セリウム、ナトリウムが挙げられる。また、MnSよりも標準生成自由エネルギーの低い化合物Bとしては硫化マグネシウム、硫化カルシウム、硫化セリウム、硫化ナトリウムが挙げられる。さらに、該化合物を生成する化合物としてはヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化セリウム、ヨウ化ナトリウムが挙げられる。また、上式中、Aは  $0 < x < 1$  であることが必要であり、 $x$ が0では本来の発光色を示さず、 $x$ が1ではMnSが晶出する。

【0019】

【作用】本発明に従い蒸着原料であるZnS:Mn中に、蒸着するために加熱された温度、すなわち約1000℃においてMnSよりも標準生成自由エネルギーの低い物質、もしくは標準生成自由エネルギーの低い化合物を生成する物質、例えばMgSないしMg、もしくはMg化合物を添加し、成型、焼結して蒸着ペレットを合成する。

【0020】このようにして合成されたペレットで電子ビームで加熱し、蒸着を行う。ZnS:Mnが蒸発する温度になった時の蒸着用ペレットの表面温度はおおよそ1000℃になる。この時、蒸着用ペレットの表面にはM

gSが晶出し、MnSの晶出は抑制される。その結果、電極エッチングの際にダメージを与える蒸着異常粒子の発生が起こらなくなる。

【0021】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

実施例1

硫化亜鉛(市販品、純度99.9%)に硫化マグネシウム(市販品、純度99.9%)を硫化亜鉛に対し5mol%になるように添加し、さらに硫化マンガン(市販品、純度99.9%)を試料全体の0.35at%になるように加え、混合粉碎し、プレス成型した後、還元雰囲気中1050℃で焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZn<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>S:Mn(0.35at%)であった。

【0022】実施例1によって製造した蒸着用ペレットを図3のように電子ビーム装置のチャンバー14中のホルダー19に設置しこれに対向させて発光層を形成するための基板16を設置する。基板ホルダー17内に取り付けられた加熱用ヒーターによって基板の温度は150~400℃に保持する。真空ポンプ15によってチャンバー内を排気し、チャンバー内を真空状態に保ち、電子銃21から蒸着用ペレット表面に500~1500W程度の電子ビーム23を照射し、ペレットから粒子の蒸発が始まるとシャッター20を開放し基板16へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表1に示す。

【0023】実施例2

硫化亜鉛(市販品、純度99.9%)に硫化カルシウム(市販品、純度99.9%)を硫化亜鉛に対し5mol%になるように添加し、さらに硫化マンガン(市販品、純度99.9%)を試料全体の0.35at%になるように加え、混合粉碎し、プレス成型した後、還元雰囲気中1050℃で焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZn<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>S:Mn(0.35at%)であった。

【0024】実施例2によって製造した蒸着用ペレットを実施例1と同様な方法によって基板へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表1に示す。

【0025】実施例3

硫化亜鉛(市販品、純度99.9%)に金属マグネシウム(市販品、純度99.9%)を硫化亜鉛に対し5mol%になるように添加し、さらに硫化マンガン(市販品、純度99.9%)を試料全体の0.35at%になるように加え、混合粉碎し、プレス成型した後、還元雰囲気中1050℃で焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZn<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>S:Mn(0.35at%)であった。

【0026】実施例3によって製造した蒸着用ペレット

を実施例1と同様な方法によって基板へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0027】実施例4

硫化亜鉛（市販品、純度99.9%）にヨウ化マグネシウム（市販品、純度99.9%）を硫化亜鉛に対し5mol%になるように添加し、さらに硫化マンガン（市販品、純度99.9%）を試料全体の0.35at%になるように加え、混合粉砕し、プレス成型した後、還元雰囲気中1050℃で焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZn<sub>0.95</sub>(MgI<sub>2</sub>)<sub>0.05</sub>S:Mn(0.35at%)であった。

【0028】実施例4によって製造した蒸着用ベレットを実施例1と同様な方法によって基板へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0029】実施例5

硫化亜鉛（市販品、純度99.9%）に硫化マグネシウム（市販品、純度99.9%）を硫化亜鉛に対し2.5mol%、硫化カルシウム（市販品、純度99.9%）を硫化亜鉛に対し2.5mol%になるように添加し、さらに硫化マンガン（市販品、純度99.9%）を試料

全体の0.35at%になるように加え、混合粉砕し、プレス成型した後、還元雰囲気中1050℃で焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZn<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.025</sub>Ca<sub>0.025</sub>S:Mn(0.35at%)であった。

【0030】実施例5によって製造した蒸着用ベレットを実施例1と同様な方法によって基板へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0031】比較例

硫化亜鉛（市販品、純度99.9%）に硫化マンガン（市販品、純度99.9%）を0.35at%になるように加え、混合粉砕し、プレス成型した後、還元雰囲気中1050℃で焼結させ、密度2.5g/cm<sup>3</sup>の焼結体を得た。この焼結体の組成はZnS:Mn(0.35at%)であった。

【0032】比較例によって製造した蒸着用ベレットを実施例1と同様な方法によって基板へ蒸着を行った。この試料の蒸着粒子の大きさの分布を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0033】

【表1】

	比較例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
0.1~1μm	128個	28個	35個	41個	39個	37個
1~10μm	56個	16個	24個	32個	27個	23個
10~30μm	6個	0個	1個	1個	0個	2個
30μm以上 (蒸着異常)	2個	0個	0個	0個	0個	0個

【0034】表1に示されるように、実施例1~5に示した方法によって合成した焼結体を蒸着用ベレットとして電子ビーム蒸着法で蒸着した結果、蒸着中にELディスプレイの不良の原因となる30μm以上の蒸着異常粒子は発生しなかった。

【0035】また、比較例に示した方法によって合成した焼結体を蒸着用ベレットとして電子ビーム蒸着で蒸着したところ、蒸着中にELディスプレイの不良の原因となる30μm以上の蒸着異常粒子の発生があった。

#### 【0036】実験例

実施例1によって得られた蒸着用材料（焼結体）と特開平8-31571号公報に記載のZnS:MnとMgSの混合による蒸着用材料との経時における重量変化を測定した。結果を図4に示す。

【0037】図4の結果から、本発明の蒸着用材料のほうが経時における重量変化が少なく化学的に安定であることが判る。

#### 【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のZnS:Mn系蒸着用材料によって、電極エッチングの際にダメージを与える蒸着異常粒子の発生が起らない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 薄膜ELディスプレイの一例を示す断面図。

【図2】 ELディスプレイの電極ストライプを示す図。

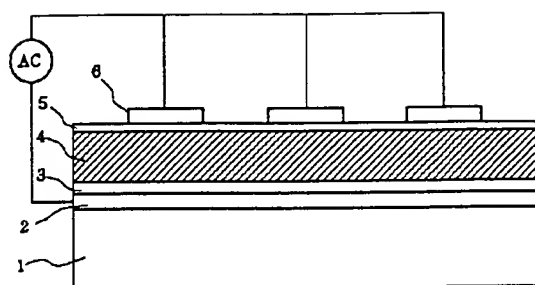
【図3】 電子ビーム装置の概略を示す説明図。

【図4】 各蒸着用材料の経時における重量変化を示すグラフ。

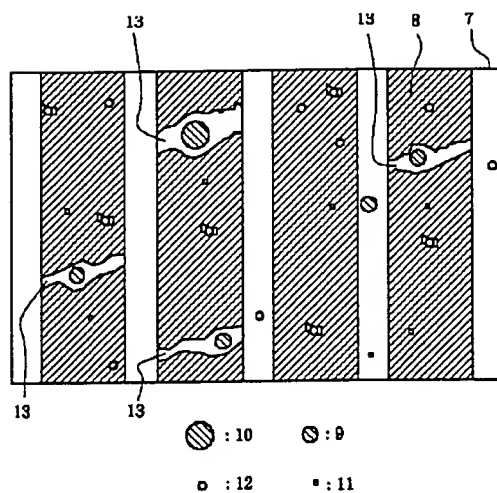
#### 【符号の説明】

1: ガラス基板、2: 透明電極（ITO等の電極ストライプ）、3: 下部絶縁層、4: 発光層（ZnS:Mn単層もしくはZnS:Mn、SrS:Ce等の積層）、5: 上部絶縁層、6: 上部電極（電極ストライプ）、7: 基板、8: 電極ストライプ、9、10: 電極エッチング時に断線を引き起こすサイズの蒸着粒子（蒸着異常粒子）、11、12: 電極エッチング時に断線を引き起こさないサイズの蒸着粒子、13: エッチング時に発生した断線、14: 真空チャンバー、15: 排気用ポンプ、16: 基板、17: ヒーター内蔵基板ホルダー、18: 蒸着用ベレット、19: ベレットホルダー、20: シャッター、21: 電子銃、22: 磁石、23: 電子ビーム、24: 蒸着蒸気、蒸着粒子の流れ。

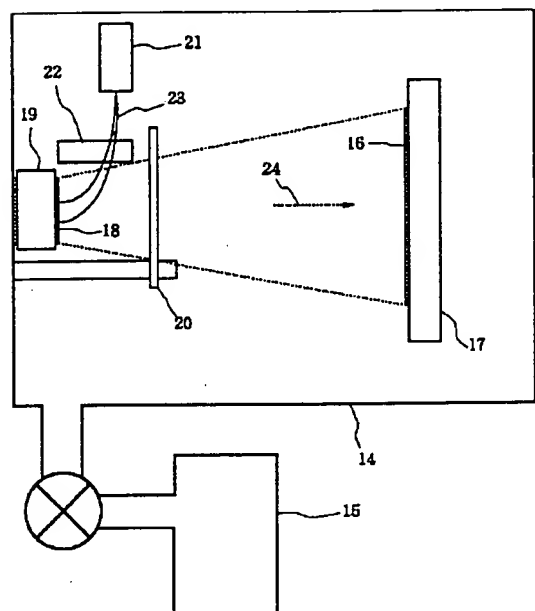
【図1】



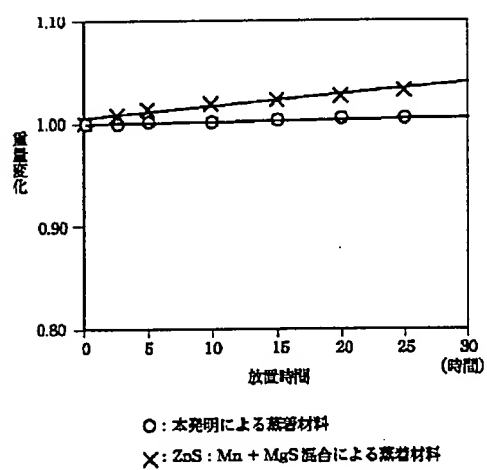
【図2】



【図3】



【図4】



(19) The Patent Office in Japan

## (12) Public Patent Report (A)

(11) Patent application public number

**TOKUKAIHEI 10 - 8044**

(43) Open date

January 13, 1998

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	ID symbol	Reference# for the patent office use	FI
C 0 9 K	11/56	CPC	C 0 9 K 11/56 CPC
	11/00		11/00 A
			F
C 2 3 C	14/24		C 2 3 C 14/24 E
H 0 5 B	13/10		H 0 5 B 33/10

Request for examination; Examination not requested; Number of claims: 1 FD (Total 5 pages)

(21) Application number

**TOKUGANHEI 8-185289**

(22) Application date

June 27, 1996

(71) Applicant 000006183 Mitsui Kinzoku Kogyo K.K.  
(Mitsui Metal and Mining Co., Ltd.)  
1-go, 1-ban, 2-chome, Nihonbashi-Muromachi  
Chuo-ku, Tokyo

(72) Inventor: Noriyuki Takahashi  
2-10-3 Negishi, Urawa-shi, Saitama-ken

(72) Inventor: Isao Yashima  
B507, 1380-1, Haraichi, Ageo-shi, Saitama-ken

(72) Inventor: Hitoshi Kajino  
57-go, 1419-1, Haraichi, Ageo-shi, Saitama-ken

(72) Inventor: Makoto Higuchi  
3-1, Yuhigaoka, Kamioka-cho, Kichishiro-gun, Gifu-ken

(74) Attorney: Patent attorney Tatsuo Ito (plus another person)

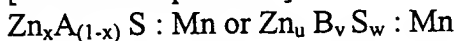
(54) [Name of invention] ZnS : Mn related deposition material

(57) [Summary]

[Issue] It is to provide ZnS : Mn deposition material, which shall not generate the deposition abnormal particle, which shall give damage when electrode etching is applied.

[Solving method] Concerning the surface temperature of the deposition source when the deposition shall be made using the heating evaporation of the material, where 'A' shall mean the element which generates the compound which the standard generative free energy is lower than MnS and 'B' shall mean the compound which generates the said compound or the compound which shall have the lower standard generative free energy than MnS, it is a compound which shall be characterized by having the composition formula as;

[Chemical equation 1]

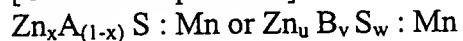


(In this case,  $0 < x < 1$ ,  $u, v$  and  $w$  can be any positive number), and which is the material for the ZnS : Mn related deposition.

[Range of the patent claims]

[Claim 1] Concerning the surface temperature of the deposition source when the deposition shall be made using the heating evaporation of the material, where 'A' shall mean the element which generates the compound which the standard generative free energy is lower than MnS and 'B' shall mean the compound which generates the said compound or the compound which shall have the lower standard generative free energy than MnS, it is a compound which shall be characterized by having the composition formula as;

[Chemical equation 1]



(In this case,  $0 < x < 1$ ,  $u, v$  and  $w$  can be any positive number), and which is the material for the ZnS : Mn related deposition.

[Detailed explanation of the invention]

[0001]

[Technical field where the invention shall belong] This invention is concerning the thin film EL electro luminescent (EL) display, which shall emit by applying AC electric field, and especially it is concerning the ZnS : Mn deposition material, which shall be deposited for the emission layer.

[0002]

[Existing technique] A cross section figure of the common thin film EL display is shown in Figure 1. It is a structure that the transparent conductive film 2 shall be created by the single layer of  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$  or  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , etc., or the laminated layer of those on the transparent substrate 1, which is made of glass, etc., and then the emission layer shall be sandwiched between the insulation layer 3 and 5, which are composed of the single layer

or the laminated layer of the dielectric of SiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiALON, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or SiO<sub>2</sub>, etc., and the rear electrode, which is made of the metal of Al or Mg, etc., or the alloy of those for the upper electrode 6 on top of them.

[0003] Currently, zinc sulfide (ZnS : Mn), which manganese is doped, is used for the emission layer of the thin film EL display. This ZnS : Mn emission layer is formed by performing the deposition using heat such as electron beam, etc., to the ZnS : Mn of the molded material, the sintered body pellet or the powder material.

[0004] At this time, it is ideal to decompose the deposition particle in to the atom level or the molecular level. However, in the actual case, the deposition source shall be evaporated at the atom level or the molecular level, it shall be deposited as the clustering condition, which several atoms or several molecules shall be gathered together.

[0005] In case of the deposition of ZnS : Mn, the deposition particle of 9 and 10 (hereinafter referred to as the deposition abnormal particle) of the larger sizes shall be generated beside the deposition particle of 11 and 12 of the normal sizes of ZnS : Mn, which became the atom level or the molecular level during the deposition, and those deposition abnormal particles shall be spattered and shall be attached to the substrate, which is made of glass material, etc. (refer to Figure 2).

[0006] Also, as to the EL display, it is necessary to create each electrode parallel to each other at even intervals in order to create the pixels (refer to Figure 2). This process is normally done by the wet etching, which acid solution, etc. shall be used as the etching agent. Because of the reason that the width of this matrix electrode shall be processed at approximately 200  $\mu$ m, when the size of the deposition abnormal particles exceed 30  $\mu$ m, this deposition abnormal particle shall become the cause of an inferior such as the breaking down of a wire 13, etc. Therefore, the physically peeling process of such deposition abnormal particles by washing off with water shall be necessary, which has been the problem due to the complicated manufacturing process.

[0007] Recently, in order to make the colorization of the EL display, the lamination of the emission layers with different colors shall become necessary. The emission layer, which shall be layered to the ZnS : Mn layer, is, for example, SrS : Ce and CaS : Ce. However, these phosphor materials shall have chemically low stability within the atmosphere, and also, they shall react with water and oxygen, which shall cause the deterioration, therefore, in the case of layering these emission layers, it is impossible to peel off the deposition abnormal particles using water by washing them off, which has been the obstruction of the colorization of the EL display.

[0008] For example, the patent report of TOKUKAISHO 63-995 is mentioning the thin film emission layer, which the rare earth metal or transition metal is added to as well as adding at least one kind of MgS, CaS, SrS and BaS to the ZnS. This is concerning the composition of the emission layer of the EL display, and it is fundamentally different from the deposition material of this invention. Also, the purpose is to improve the



durability of the emission layer, which is also different from this invention, which shall have the purpose to reduce the deposition abnormal.

[0009] On the other hand, concerning the TOKUKAIHEI 8 – 31571 public patent report, it is concerning the forming composition of the emission layer of the EL display, which is fundamentally different from the deposition material of this invention. Also, as to the implementation example of the said patent report, concerning the evaporation source, it uses a formed material which is made by a simple physical mixture of ZnS : Mn powder and MgS powder which is fundamentally different from the sintered body that is the form style of this invention, and because the evaporation pressure between ZnS : Mn and MgS at the temperature when performing deposition is different, the composition of the pellet shall change when time goes while performing deposition which may not be able to perform such deposition with a stable composition.

[0010] Also, the chemically and the physically stable quality with not much age-based change shall be required in the pellet for deposition, however, if the formed material is made by a simple physical mixture of the ZnS : Mn powder and the MgS powder, it is chemically unstable and there is a possibility of not being able to maintain the stable condition of the pellet for deposition. Further, because the MgS generates  $\text{MgSO}_4$  by absorbing oxygen and releases the oxygen when deposition is performed, the method has a tendency of not being able to generate a film with a high purity.

[0011] Also, in this case, the purpose of the addition of Mg is to improve the emitting luminance of red color and the green color as well as the purity of those colors, and therefore, also from this point, it can be discriminated clearly from this invention, which shall have the purpose of reducing the deposition abnormal.

[0012]

[Problem to be solved by the invention] The purpose of this invention is to provide ZnS : Mn deposition material, which shall not generate the deposition abnormal particle, which shall give damage when electrode etching is applied.

[0013]

[Method of how to solve the problems] The inventors, etc. of this invention completed this invention by discovering the below matters and the phenomena. Therefore, it has been known that when making ZnS deposition using the ZnS, which Mn compound is not added to, the deposition can be performed without generating the deposition abnormal particles.

[0014] Although the Mn within the pellet before the deposition shall not exist as sulfide, it is discovered by analyzing the ZnS : Mn deposition pellet of after performing the deposition, that manganese sulfide ( $\text{MnS}$ ) shall be generated (hereinafter referred to as crystallization) on the surface of the deposition pellet by the heat during the deposition process.

[0015] The inventors, etc. of this invention has discovered that there is a relationship between the crystallization of manganese sulfide, which shall occur during the deposition process, to the surface of ZnS : Mn deposition pellet, and the generation of deposition abnormal particles, and this invention was completed due to the recognition and the discovery, which is by controlling the precipitation amount of the ZnS to the surface of the ZnS : Mn deposition pellet during the deposition process, such deposition abnormal can be reduced.

[0016] Therefore, concerning the surface temperature of the deposition source when the deposition shall be made using the heating evaporation of the material, where 'A' shall mean the element which generates the compound which the standard generative free energy is lower than MnS and 'B' shall mean the compound which generates the said compound or the compound which shall have the lower standard generative free energy than MnS, it is a compound which shall be characterized by having the composition formula as;

[0017]

[Chemical equation 2]

$Zn_x A_{(1-x)} S : Mn$  or  $Zn_u B_v S_w : Mn$

(In this case,  $0 < x < 1$ ,  $u, v$  and  $w$  can be any positive number), and which is the material for the ZnS : Mn related deposition.

[0018] Concerning this, for the purpose of the element A, which shall generate the compound of low standard generative free energy, magnesium, calcium, cerium and sodium, etc. can be used. Also, for the purpose of the element B, which is the compound which shall have lower standard generative free energy than MnS, magnesium sulfide, calcium sulfide, cerium sulfide and sodium sulfide, etc. can be used. Further, for the purpose of the compound, which shall generate the said compound, magnesium iodide, calcium iodide, cerium iodide and sodium iodide can be used. Also, concerning the abovementioned formula, A must be  $0 < X < 1$ , and when X is 0, the original emitting color shall not be indicated, and when X is 1, MnS shall be crystallized.

[0019]

[Function] According to this invention, the deposition pellet shall be composed by molding and sintering the ZnS : Mn, which shall be the deposition material, by adding the substance, which shall have lower standard generative free energy than MnS, or the substance which shall generate the compound which shall have low standard generative free energy, which is, for example, MgS, Mg or Mg compound, at the temperature within the ZnS : Mn, which is heated for the deposition process, which shall be approximately 100 °C.

[0020] The deposition shall be performed using the pellet, which is composed by the abovementioned method, by heating with the electron beam. The surface temperature of the deposition pellet of when ZnS : Mn is just about to evaporate is approximately 1000 °C. At that time, MgS shall be crystallized and the crystallization of MnS shall be

controlled. As a result, the deposition abnormal particles, which shall give damage when electrode etching is performed, shall not generate.

[0021]

[Example of implementation] Herebelow, the invention shall be explained in accordance with the implementation examples in detail.

#### Implementation example 1

The magnesium sulfide (material available on the market, purity 99.9%) is added to the zinc sulfide (material available on the market, purity 99.9%) to 5 mol%, then manganese sulfate (material available on the market, purity 99.9%) is added to make 0.35 at% of the total trial material, then they are mixed and crushed, and press-molded, which are then sintered in the reduction atmosphere of 1050 °C, and each of them shall obtain a sintered body of the density of 2.5g / cm<sup>3</sup>. The composition of this sintered body was Zn<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>S : Mn (0.35 at%).

[0022] The deposition pellet, which is manufactured in the implementation example 1, shall be set to the holder 19, which is within the chamber 14 of the electron beam equipment, as shown in Figure 3, and then the substrate 16, which is for creating emission layer, shall be set facing against this. The substrate temperature shall be maintained between 150 °C and 400 °C by the heating equipment, which is attached to the inside of the substrate holder 16. Inside of the chamber shall be exhausted using the vacuum pump 15, and kept as the vacuum atmosphere, and the electron beam 23 of approximately 500 to 1500 W shall be irradiated to the surface of the deposition pellet by the electron gun 21, and when vapor of the particles began from the pellet, the shutter 20 shall be opened and the deposition was performed to the substrate 16. The distribution of the sizes of the sample deposition particles was examined. The result is shown in Figure 1.

#### [0023] Implementation example 2

The calcium sulfide (material available on the market, purity 99.9%) is added to the zinc sulfide (material available on the market, purity 99.9%) to 5 mol%, then manganese sulfide (material available on the market, purity 99.9%) is added to make 0.35 at% of the total trial material, then they are mixed and crushed, and press-molded, which are then sintered in the reduction atmosphere of 1050 °C, and each of them shall obtain a sintered body of the density of 2.5g / cm<sup>3</sup>. The composition of this sintered body was Zn<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>S : Mn (0.35 at%).

[0024] The deposition was performed using the deposition pellet, which is manufactured in the implementation example 2, to the substrate by the same method as the implementation example 1. The distribution of the sizes of the sample deposition particles was examined. The result is shown in Figure 1.

#### [0025] Implementation example 3

The metallic magnesium (material available on the market, purity 99.9%) is added to the zinc sulfate (material available on the market, purity 99.9%) to 5 mol%, then manganese sulfate (material available on the market, purity 99.9%) is added to make 0.35 at% of the

total trial material, then they are mixed and crushed, and press-molded, which are then sintered in the reduction atmosphere of 1050 °C, and each of them shall obtain a sintered body of the density of 2.5g / cm<sup>3</sup>. The composition of this sintered body was Zn<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>S : Mn (0.35 at%).

[0026] The deposition was performed using the deposition pellet, which is manufactured in the implementation example 3, to the substrate by the same method as the implementation example 1. The distribution of the sizes of the sample deposition particles was examined. The result is shown in Figure 1.

[0027] Implementation example 4

The magnesium iodide (material available on the market, purity 99.9%) is added to the zinc sulfide (material available on the market, purity 99.9%) to 5 mol%, then manganese sulfate (material available on the market, purity 99.9%) is added to make 0.35 at% of the total trial material, then they are mixed and crushed, and press-molded, which are then sintered in the reduction atmosphere of 1050 °C, and each of them shall obtain a sintered body of the density of 2.5g / cm<sup>3</sup>. The composition of this sintered body was Zn<sub>0.95</sub>(MgI<sub>2</sub>)<sub>0.05</sub>S : Mn (0.35 at%).

[0028] The deposition was performed using the deposition pellet, which is manufactured in the implementation example 4, to the substrate by the same method as the implementation example 1. The distribution of the sizes of the sample deposition particles was examined. The result is shown in Figure 1.

[0029] Implementation example 5

The magnesium sulfide (material available on the market, purity 99.9%) is added to the zinc sulfide (material available on the market, purity 99.9%) to 2.5 mol% and calcium sulfide (material available on the market, purity 99.9%) is added to the zinc sulfide to 2.5 mol%, then manganese sulfate (material available on the market, purity 99.9%) is added to make 0.35 at% of the total trial material, then they are mixed and crushed, and press-molded, which are then sintered in the reduction atmosphere of 1050 °C, and each of them shall obtain a sintered body of the density of 2.5g / cm<sup>3</sup>. The composition of this sintered body was Zn<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.025</sub>Ca<sub>0.025</sub>S : Mn (0.35 at%).

[0030] The deposition was performed using the deposition pellet, which is manufactured in the implementation example 5, to the substrate by the same method as the implementation example 1. The distribution of the sizes of the sample deposition particles was examined. The result is shown in Figure 1.

[0031] Comparison example

The manganese sulfate (material available on the market, purity 99.9%) is added to make 0.35 at% of the total trial material, then they are mixed and crushed, and press-molded, which are then sintered in the reduction atmosphere of 1050 °C, and each of them shall obtain a sintered body of the density of 2.5g / cm<sup>3</sup>. The composition of this sintered body was ZnS : Mn (0.35 at%).

[0032] The deposition was performed using the deposition pellet, which is manufactured in the comparison example, to the substrate by the same method as the implementation example 1. The distribution of the sizes of the sample deposition particles was examined. The result is shown in Figure 1.

[0033]  
[Table 1]

	Comparison example	Implementation example 1	Implementation example 2	Implementation example 3	Implementation example 3	Implementation example 5
0.1 to 1 $\mu\text{m}$	128 pieces	28 pieces	35 pieces	41 pieces	39 pieces	37 pieces
1 to 10 $\mu\text{m}$	56 pieces	16 pieces	24 pieces	32 pieces	27 pieces	23 pieces
10 to 30 $\mu\text{m}$	6 pieces	0	1 piece	1 piece	0	2 pieces
At least 30 $\mu\text{m}$ (deposition abnormal)	2 pieces	0	0	0	0	0

[0034] As shown in Figure 1, as the result of the deposition by the electron beam deposition technique using the sintered body, which is composed by the method, which is mentioned in the implementation examples 1 to 5, as the deposition pellet, the deposition abnormal particles of at least 30  $\mu\text{m}$ , which shall be the cause of the inferior of the EL display, was not generated during the deposition.

[0035] Also, as the result of the deposition by the electron beam deposition technique using the sintered body, which is composed by the method in the comparison example, as the deposition pellet, the deposition abnormal particles of at least 30  $\mu\text{m}$ , which shall be the cause of the inferior of the EL display, was generated during the deposition.

[0036] Test example

The age-based weight changes of the deposition material (sintered body) which is obtained by the implementation example 1 and the deposition material which is made by the mixture of Zn S : Mn and MgS which is mentioned in the HEI 8-31571 public patent report, are measured. The result is shown in Figure 4.

[0037] From the result of Figure 4, it is clearly seen that the deposition material of this invention is chemically stable and has less age- based changes in the weight.

[0038]

[Effectiveness of the invention] As it is explained in the above, using the ZnS : Mn deposition material of this invention, the deposition abnormal particle, which shall give damage when the electrode etching is performed, shall not be generated.

[Simple explanation of the figures]

[Figure 1] It is a cross section figure to indicate one example of the thin film EL display.

[Figure 2] It is a figure to indicate the electrode stripe of the EL display.

[Figure 3] It is an explanation figure to indicate the summary of the electron beam equipment.

[Figure 4] It is a graph to indicate the weight change based on aging of each deposition material.

[Explanation of the symbols]

1: Glass substrate, 2: Transparent electrode (electrode stripe such as ITO, etc.), 3: Lower insulation layer, 4: Emission layer (single layer of ZnS : Mn or laminated layer of ZnS : Mn or SrS : Ce, etc.), 5: Upper insulation layer, 6: Upper electrode (electrode stripe), 7: Substrate, 8: Electrode stripe, 9 and 10: Deposition particles of larger sizes, which create a problem (breaking down of a wire) when the electrode etching is performed (deposition abnormal particles), 11 and 12: Smaller sized deposition particles, which shall not generate a problem (breaking down of a wire) when the electrode etching is performed, 13: Wire, which is broken down, when the etching is performed, 14: Vacuum chamber, 15: Exhausting pump, 16: Substrate, 17: Heating equipment mounted substrate holder, 18: Deposition pellet, 19: Pellet holder, 20: Shutter, 21: Electron gun, 22: Magnet, 23: Electron beam and 24: Deposition vapor, Stream of the deposition particles.

[Figure 1]

[Figure 2]

[Figure 3]

[Figure 4]

Vertical: Weight change  
Horizontal: Period of hours,  
which is left alone (hour)

O: Deposition material of this invention  
X: Deposition material of mixing  
ZnS : Mn + MgS